



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60139815 A**(43) Date of publication of application: **24 . 07 . 85**

(51) Int. Cl

D01F 8/04
A61M 1/18
B01D 13/00
B01D 13/04
D01D 5/24
D01D 5/34
D01F 8/06

(21) Application number: **58245786**(22) Date of filing: **28 . 12 . 83**(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **TAKEMURA TORU**
YOSHIDA HARUHIKO
FUKUNAGA OSAMU

(54) CONJUGATE HOLLOW YARN AND PRODUCTION THEREOF**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled yarns capable of separating even minute substances, and having improved permeability, by spinning hollow yarns having plural layers from a thermoplastic organic high polymer, and drawing the resultant yarn to form micropores under specific conditions.

CONSTITUTION: Thermoplastic organic high polymers are separately fed and melt extruded through the respective outlets of a nozzle having plural annular

coaxially arranged outlets to give hollow yarns having two or more layers of different thicknesses, which are if necessary annealed and drawn to form larger micropores in the thicker layer and smaller micropores in the thinner layer, the micropores in the respective layers and between the layers being mutually communicated and connected from one surface to the other surface. The resultant yarns are then heat-set to afford the aimed hollow yarns.

EFFECT: The compatibility with a living body, e.g. blood, can be improved.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-139815

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月24日

D 01 F 8/04

6791-4L

A 61 M 1/18

6675-4C

B 01 D 13/00

E-6949-4D

D 01 D 13/04

D-8314-4D

D 01 D 5/24

6613-4L

D 01 F 5/34

6613-4L

D 01 F 8/06

6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 複合中空糸及びその製造方法

⑮ 特 願 昭58-245786

⑯ 出 願 昭58(1983)12月28日

⑰ 発 明 者 武 村 徹 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑱ 発 明 者 吉 田 晴 彦 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑲ 発 明 者 福 永 修 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
 ⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

複合中空糸及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 異種又は同種の熱可塑性有機高分子化合物で構成され、異なる大きさの微小空孔を有する少なくとも二つ以上の層が接合された中空糸であつて、各々の層内および層間の微小空孔が互いに連通して一方の表面から他方の表面までつながつた微小空孔を形成しており、より大きな微小空孔を有する層の厚さがより小さな微小空孔を有する層の厚さよりも厚い複合中空糸。

2. 複合中空糸が内径50～5000 μ 、各々の層の厚さを和した全体の層の厚さ5乃至500 μ 、中空糸内部から外部への空気透過速度100 $\frac{cm^3}{m^2 \cdot hr.}$ 0.5 atm 以上である特許請求の範囲第1項記載の複合中空糸。

3. 熱可塑性有機高分子化合物が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチル-ブ

テン-1、ポリ-4-メチル-ペンテン-1、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクタム、ポリオキシメチレン又はこれらを主成分とする結晶性共重合体又はこれらの組合せ又はこれらの一つ以上とシリコン、ウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンビニルアルコール共重合体及びエチレン-塩化ビニル共重合体から選ばれる一つ以上の高分子との組合せである特許請求の範囲第1項記載の複合中空糸。

4. 同心円状に配置された二つ以上の円環状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて、各々の吐出口に異種又は同種の高分子を別々に供給して溶融紡糸し、異種または同種の高分子で構成された層の厚さの異なる少くとも二つ以上の層を有する中空糸を得、該中空糸をそのままか又はアニール処理を行なつた後、延伸してより厚い層により大きな微小空孔を、

より薄い層により小さな微小空孔を形成するように各々の層の内部に多数の微小空孔を生ぜしめ、しかる後熱セットなることを特徴とする複合中空糸の製造方法。

5. 少くともより厚い層を形成する高分子の紡糸時における溶融粘度指数(MI値)が0.1乃至50であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の複合中空糸の製造方法。
6. 溶融紡糸を供給されたいずれの高分子についても高分子の融点乃至融点より約80℃高い温度の範囲の紡糸温度で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第4項又は第5項記載の複合中空糸の製造方法。
7. 溶融紡糸を紡糸ドラフト3.0以上で行うことを特徴とする特許請求の範囲第4項、第5項又は第6項記載の複合中空糸の製造方法。
8. 延伸を多段に分けて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第4項乃至第7項のいずれかの項に記載の複合中空糸の製造方法。
9. 多段で行なう延伸の第1段目の延伸温度が

0乃至80℃である特許請求の範囲第8項記載の複合中空糸の製造方法。

10. 延伸が糸延伸長と原糸長の比として0.1乃至8となるように延伸することであることを特徴とする特許請求の範囲第4項乃至第9項のいずれかの項に記載の複合中空糸の製造方法。
11. 熱セットを定長状態で行なう特許請求の範囲第4項乃至第10項のいずれかの項に記載の複合中空糸の製造方法。
12. 熱セットを糸延伸長の80%以下弛緩させた状態で行なう特許請求の範囲第4項乃至第10項のいずれかの項に記載の複合中空糸の製造方法。
13. 熱セット温度が延伸温度以上である、特許請求の範囲第4項乃至第12項のいずれかの項に記載の複合中空糸の製造方法。

5. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は熱可塑性有機高分子化合物より成る

多孔質中空糸とその製造方法に関する。更に詳しくは、異種又は同種の熱可塑性有機高分子化合物で構成され、異なる大きさの微小空孔を有する少くとも二つ以上の層を有する中空糸であつて各々の層内および各々の層間の微小空孔が互いに連通したミクロ構造を有する各種の物質分離に適した新規な多孔質中空糸及びその製造方法に関する。

〔従来技術〕

代表的な熱可塑性有機高分子化合物であるポリプロピレン、ポリエチレンにより多孔質中空糸が得られることは既に公知である。

USP 4 0 5 5 6 9 6号にはポリプロピレンにより2000~20000Åの範囲に分布した微細孔を有する多孔質中空糸が開示されている。これによれば膜壁の厚さ17.5~22.5μでガス透過率は $1.4 \sim 6.7 \times 10^{-8}$ (cc·cm/cm²·sec·cmHg)であることが記載されている。

USP 4 4 0 1 5 6 7号にはポリエチレン製の多孔質中空糸が開示されている。これによれば

膜壁の厚さ50~60μでN₂ガス透過率は $4.9 \sim 7.2 \times 10^5$ (L/m²·hr. 760 mmHg)、水の透過率は1900~3200 (ml/m²·hr. mmHg) アルブミンの透過が100%であることが記載されている。

USP 3 4 2 3 4 9 1号では75%以上の塩排除率を示す逆浸透性微細孔をもつたポリエチレン中空糸膜を、又USP 4 0 2 0 2 3 0号ではおよそ30Åの回転半径をもつアルブミンの透過を約95%以上阻止できる有効最大微孔半径約50Å以下の多孔質ポリエチレン中空糸が製造されることが示されている。

しかしながらこれらの発明は微小空孔の分布が一様なものばかりである。これら先行技術により開示されている中空糸は物質分離を機能とするものであり、構造的には微小空孔の大きさと分離したい物質の幾何学的な形態の差異によつて特定の物質を透過させたり、阻止したりするものである。工業的に見れば透過性物質の透過速度をできるだけ上げることが重要であ

る。ところが上記のような先行技術により開示されている中空糸はある特定の物質を分離しようとすれば微小空孔の大きさを制限する必要がある、特に小さな物質を分離するためには全体的に微小空孔の大きさを小さくする必要があり、それだけ物質が移動する流路の面積が減少し、透過性物質の透過速度を低下させることになる。

また物質を分離する技術においては、膜素材と分離する物質の化学的、物理的相互作用も重要な因子である。ところが前述した様な先行技術により開示されている中空糸は単一の材料で構成されているものであり、膜としてすべての性能・機能を単一の材料（例えば一定MI値の単一ポリマー）で満足させようとするのは難しい。

さらに近年中空糸は人工腎臓、血漿交換器等人工臓器の材料として利用されているが、材料によつては凝血性、溶血性等いわゆる血液に対する適合性の問題を有するものもある。凝血性溶血性等の機構の解明はまだ十分に為されてい

ないが、血液に対する適合性を支配する要因の一つとして材料と血液の相互作用が考えられている。現在までに血液に対する適合性の良い材料としてシリコン、ウレタン、エポキシ等が知られている。ところがこれらの材料を用いて溶融紡糸法により、中空糸に成形し、実用的に十分な生産性すなわち透過性物質の透過速度を得られるような中空糸を製造できるような技術は未だ開示されていない。

〔発明の目的〕

本発明者らはかかる観点から異種又は同種の高分子化合物で構成され、特定の物質を分離できかつ透過性が良く、特定の物質との化学的、物理的相互作用を改善した中空糸並びにその製法について鋭意模索の結果、本発明に到達したものである。

〔発明の構成〕

即ち本発明の要旨とするところは、異種または同種の熱可塑性有機高分子化合物で構成され、異なる大きさの微小空孔を有する少くとも二つ

以上の層を有する中空糸であつて、各々の層内および各々の層間の微小空孔が互いに連通して一方の表面から¹⁰他方の表面までつながつた微小空孔を形成しており、より大きな微小空孔を有する層の厚さがより小さな微小空孔を有する層の厚さよりも厚い複合中空糸であり、好ましくは中空糸の内径50～5000 μ 、各々の層の厚さを和した全体の層の厚さ5～500 μ 、中空糸内部から外部への空気透過速度100 $\text{cm}^3/\text{m}^2\text{hr.}$ 0.5 atm 以上である複合中空糸に関するものであり、更に、同心円状に配置された二つ以上の円環状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて各々の吐出口に異種又は同種の高分子を別々に供給して溶融紡糸し、異種又は同種の高分子で構成された少くとも二つ以上の層を有する中空糸を得、該中空糸をそのままか又はアニール処理を行つた後延伸して各々の層の内部に多数の微小空孔を生ぜしめ、次いで熱セットすることを特徴とする各々の層内及び層間の微小空孔が互いに連通して一方の表面から他

方の表面につながつた微小空孔を形成しており、より大きな微小空孔を有する層の厚さがより小さな微小空孔を有する層の厚さよりも厚い複合中空糸の製造方法に関するものである。

以下本発明を更に詳しく説明する。

本発明において採用する熱可塑性有機高分子化合物としては例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-3-メチル-ブテン-1、ポリ-4-メチル-ペンテン-1、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリカプロラクタム、ポリオキシメチレン又はこれらを主成分とする結晶性共重合体又はこれらの組合せ又はこれらの1つ以上とシリコン、ウレタン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体及びエチレン-塩化ビニル共重合体から選ばれる高分子の1つ以上の組合せ等が挙げられるが、複合中空糸膜の主たる機能目標によつて採用されるべき高分子化合物は異なる。

例えば異なる高分子からなる二層の複合中空糸であつて内層に小さな微小空孔を有する薄い層を有し、外層に大きな微小空孔を有する厚い層を有する様な複合中空糸の場合には、内層の材料としてポリプロピレン又はMI値の比較的高いポリエチレン、外層の材料としてMI値の比較的低いポリエチレンを採用することが好ましい。また二層からなる複合中空糸であつて内層に生体適合性に優れた薄い層を有し、外層に大きな微小空孔を有する厚い層を有する様な複合中空糸の場合には、内層の材料としてエチレンビニルアルコールコポリマー、外層の材料としてポリエチレンを採用することが好ましい。同様の高分子を用いる場合はMI値の異なる高分子を用いることが好ましい。

本発明において採用する熱可塑性高分子化合物のMI値は少なくとも厚い層を有する高分子化合物のMI値が0.1～50の範囲にあるものが好ましく、1～15であることがより好ましい。MI値はASTM D-1238によつて測定され

る値である。この範囲は特に本発明の少なくとも二つ以上の層を有する複合中空糸を安定して製造するのに望ましい範囲であつて、0.1以下のMI値の領域では熔融粘度が高きに過ぎ、安定した紡糸が行い難く、又50以上のMI値の領域では熔融粘度が低きに過ぎ、やはり安定した紡糸が行い難くなる。

本発明においては、かかる特定の熱可塑性有機高分子を中空糸製造用ノズルを用いて熔融紡糸し、異なる大きさの微小空孔を有する少なくとも二つ以上の層を有する中空糸であつて各々の層内および層間の微小空孔が互いに連通して一方の表面から他方の表面につながつておりより大きな微小空孔を有する層の厚さがより小さな微小空孔を有する層の厚さよりも厚い複合中空糸を製造する。ノズルは同心円状に配置された二つ以上の円環状の吐出口を有するものが望ましい。

本発明の目的となる異なる大きさの微小空孔を有する少なくとも二つ以上の層を有する中空

糸であつて各々の層内および層間の微小空孔が互いに連通している複合中空糸を安定して得るのに適した紡糸温度は供給されたいずれの高分子についても高分子の融点乃至融点より約80℃高い温度の温度領域に設定するのが望ましい。高分子の融点より80℃高い温度以上で紡糸を行う場合には熔融粘度が低きに過ぎ安定した紡糸が行い難いことによる。

本発明の目的となる複合中空糸を安定して得るためには紡糸ドラフトは30以上を越える範囲に設定するのが好ましい。紡糸ドラフト30以下で紡糸を行う場合には、熔融紡糸後の中空糸の配向性が低くなり後に延伸する際に所定量延伸するに十分な伸度が得られず、その結果各々の層に必要な大きさの微小空孔が得難くなる。

延伸は冷延伸に引続き熱延伸を行なう二段延伸又は熱延伸を更に多段に分割して行ない多段延伸が好ましい。冷延伸は比較的低い温度下で構造破壊を起させミクロなクラッキングを発生させる工程であり0～80℃の比較的低温度で行

うのが好ましい。冷延伸は特に本発明において例示した熱可塑性有機高分子化合物のうち結晶性有機高分子において多孔化させる上で特に有効である。熱延伸は冷延伸で発生させたミクロクラッキングを比較的高温下で行うのが好ましいが、高分子の融点をこえない温度で行う方がよい。また本発明において延伸後の糸長から延伸前の糸長(原糸長)を減じた位を糸延伸長と称すし、糸延伸長は必要な微小空孔の大きさに応じて異なるが縦延伸長が厚糸長に対して0.1乃至8となるように延伸することが好ましい。本発明においては、微小空孔の形成は延伸によつて行なわれるために延伸後の中空糸には物理的な弾性回復力が残つており、これによつて製品の物理的な寸法安定性が損われる。熱セットはこの問題を解消するために必要な工程であるが、熱延伸工程の最終的な糸延伸長のままで高温下において処理するか又は縦延伸長の80%以下弛緩させた状態で行なうことが好ましい。熱セットを効果的に行うためには、延伸温度以上であ

ることが好ましい。

中空糸の層のうちより厚い層に大きな孔を形成させ、より薄い層により小さな孔を形成させるためには高分子のMI値、結晶形成性(微結晶形成性)等の組合せを適宜選択することにより一定の延伸で大きな孔のあき易い高分子であり厚い層を形成させるようにすればよい。

〔発明の効果〕

本発明において得られる複合中空糸膜は異なる大きさの微小空孔を有する二つ以上の層を有するために、次の様ないくつかの優れた利点を持つている。第一により微小な空孔を有する層を薄くすることにより物質が移動するの速度は空孔が小さくなればなる程流路の面積が減少し、遅くなるが、層を薄くすることにより流路の長さが短くなりそれだけ物質の移動速度は速くなる。第二に幾何的な形態が非常に小さい物質を分離しない場合でも、その大きさに応じて二つ以上の層の中の一つの層の有する微小空孔の大きさを小さくすることができ、かつ薄く

できることにより、物質の移動速度を損わずに非常に小さい物質を分離することができる膜が得られる。第三に薄い膜を作ることは工業的に非常に難しいことである。本発明の様に複合化することにより、大きな微小空孔を有する比較的ない層に支持体の役割をさせながら小さい微小空孔を有する非常に薄い層を形成することができ、全体としては工業的に製造可能な程度の厚みを有する中空糸膜を作ることができる。第四に工業的に目標とする分面性および生体性を有する様な中空糸膜を得られるような材料でも、材料によつては例えば硬血性、溶血性等いわゆる血液に対する適合性のような生体に対する適合性を有しないものもあるが、これらの材料から得られた中空糸膜の血液に接する側にいわゆる生体適合性を有する材料でできた層を設けてやることにより、これらの生体に対する適合性を改善することができる。

〔実施例〕

以下、本発明と実施例により更に詳しく説明

する。

実施例1

密度0.968メルトインデックス5.5の高密度ポリエチレンと密度0.910メルトインデックス15のポリプロピレンを同心円状に配置された二つの円環状の吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて、外側の吐出口から前記高密度ポリエチレンを吐出温度200℃吐出線速度8.43cm/min、内側の吐出口から前記ポリプロピレンを吐出温度200℃、吐出線速度6.56cm/min、巻取速度200m/min、ポリエチレンの紡糸ドラフト2370、ポリプロピレンの紡糸ドラフト3049であつた。

得られた未延伸中空糸の寸法は、内径507μ、ポリプロピレン層の厚みは20μ、ポリエチレン層の厚みは59μであつた。この未延伸中空糸を115℃に加熱されたローラ上を定長下に通過せしめて、ローラ接触時間140secでアニール処理した。さらにこのアニール処理糸を20℃に保たれたローラ間で40%冷延伸

し引き続いて115℃に加熱された加熱函中で総延伸量が260%になるまでローラ間熱延伸を行い、さらに115℃に加熱した加熱函中で総延伸量の25%緩和させた状態で熱セットを行ない複合中空糸を得た。得られた中空糸の内径は360μ、ポリプロピレン層の厚みは12μ、ポリエチレン層の厚みは45μであつた。電子顕微鏡による観察ではポリエチレン層の孔径がポリプロピレン層のそれよりも大きかつた。この複合中空糸のエアークラックスは23,000L/m²hr. 0.5kg/cm²(at 20℃)であつた。

比較例1

密度0.910、メルトインデックス15のポリプロピレン(宇部興産株式会社製OBP-ポリプロ1150)を一つの円環状吐出口を有する中空糸製造用ノズルを用いて、吐出温度200℃、吐出線速度8.12cm/min、巻取速度200m/min、紡糸ドラフト2463で紡糸した。

得られた未延伸中空糸の寸法は内径561μ、

特開昭60-139815(6)

手続補正書

昭和60年 3月27日

特許庁長官 志賀 学 殿



1. 事件の表示
特願昭58-245786号

2. 発明の名称
複合中空糸及びその製造方法

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番18号
(603)三菱レイヨン株式会社
取締役社長 河崎 晃 夫

4. 代理人 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番18号
三菱レイヨン株式会社内
(6949)弁理士 吉澤敏夫



5. 補正命令の日付
自発補正

6. 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容



膜の厚みは 81μ 、であつた。この未延伸中空糸を 115°C に加熱されたローラ上を定長下に通過せしめて、ローラ接触時間 140 sec でアニール処理した。さらにこのアニール処理糸を 20°C に保たれたローラ間で 40% 冷延伸し、引き続いて 115°C に加熱された加熱面中で総延伸量が 260% になるまでローラ間熱延伸を行い、さらに 115°C に加熱した加熱面中で総延伸量の 25% 緩和した状態で熱セットを行ない中空糸を得た。

得られた中空糸の内径は 318μ 、膜の厚みは 52μ であつた。該中空糸の微小空孔の外径は実施例1のポリプロピレン層の微小空孔の孔径とほぼ同一であつた。この中空糸のエアークラックスは $1500\text{ L/m}^2\text{ hr.}$ 0.5 kg/cm^2 (20°C)であつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 吉澤敏夫

1. 明細書第11頁5乃至6行目の「高い」を「低い」に訂正する。
2. 同頁7行目の「低い」を「高い」に訂正する。
3. 同第14頁8行目の「位」を「値」に訂正する。